

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-201751

⑤ Int.Cl.⁴C 22 C 29/16
1/05

識別記号

厅内整理番号

6411-4K

7511-4K

⑪ 公開 昭和61年(1986)9月6日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全16頁)

⑫ 発明の名称 高硬度焼結体およびその製造方法

⑬ 特願 昭60-41190

⑭ 出願 昭60(1985)3月4日

⑮ 発明者 荒木 正任 半田市岩滑西町2-31

⑯ 発明者 黒山 豊 愛知県知多郡武豊町字迎戸105番地

⑰ 出願人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

⑱ 代理人 弁理士 福田 信行 外2名

明細書

1. 発明の名称

高硬度焼結体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 立方晶系窒化ホウ素又は立方晶系窒化ホウ素とウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる高圧相窒化ホウ素を65~95体積%、チタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかの少なくとも1種である添加物を4~34体積%、残部アルミニウムおよび混入成分とよりなる焼結体であつて、

立方晶系窒化ホウ素は粒子径最大10~50 μm 、最小1 μm 以下で、その間に連続的な粒度分布を有し、高圧相窒化ホウ素が結合して連続的なマトリックスを形成していることを特徴とする高硬度焼結体。

(2) 高圧相窒化ホウ素が70~95体積%の立方晶系窒化ホウ素と5~30体積%のウルツ鉱型窒

化ホウ素とからなる特許請求の範囲第1項の高硬度焼結体。

(3) 添加物がチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくとも1種であり、TiB₂が存在している特許請求の範囲第1項の高硬度焼結体。

(4) 立方晶系窒化ホウ素、又は立方晶系窒化ホウ素とウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる高圧相窒化ホウ素を65~95体積%、チタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかを少なくとも1種である添加物を4~34%、残部アルミニウムおよび混入成分とよりなり、さらに外割として0.1~5体積%のホウ素を含む焼結体であつて、立方晶系窒化ホウ素は粒子径最大10~50 μm 、最小1 μm 以下で、その間に連続的な粒度分布を有し、高圧相窒化ホウ素が結合して連続的なマトリックスを形成していることを特徴とする高硬度焼結体。

(5) 高圧相窒化ホウ素が70~95体積%の立方晶系窒化ホウ素と5~30体積%のウルツ鉱型窒

化ホウ素とからなる特許請求の範囲第4項の高硬度焼結体。

(6) 添加物がチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくとも1種でありTiB₂が存在している特許請求の範囲第4項の高硬度焼結体。

(7) 粒子径最大10~50μm、最小1μm以下で、その間に連続的な粒度分布を有る立方晶系窒化ホウ素又は前記立方晶系窒化ホウ素とウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる高圧相窒化ホウ素65~95体積%と、チタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかの少なくとも1種である添加物を4~34体積%、およびアルミニウムを加えて100体積%とした混合物を得、該混合物を最低1200°C、2万気圧で焼結して高圧相窒化ホウ素同士が結合して連続的なマトリックスを形成している高硬度焼結体を製造する方法。

(8) 高圧相窒化ホウ素が70~95体積%の立方晶系窒化ホウ素と5~30体積%のウルツ鉱型窒

リックスを形成している高硬度焼結体を製造する方法。

(9) 高圧相窒化ホウ素が70~95体積%の立方晶系窒化ホウ素と5~30体積%のウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる特許請求の範囲第10項の高硬度焼結体を製造する方法。

(10) 添加物がチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくとも1種であり、焼結に際してTiB₂が生成して高圧相窒化ホウ素が強固に結合した連続せるマトリックスが生成する特許請求の範囲第10項の高硬度焼結体を製造する方法。

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高硬度焼結体及びその製造法に関し、特に高硬度の鋼材を高速度で切削したり、鉄、鋼、軟鋼などを従来の工具では不可能な高能率で切削したりする為の工具用素材として、又各種材料との接触面や摩擦面に用いて長期間摩耗に耐える耐摩耗材として用いることが出来

化ホウ素とからなる特許請求の範囲第7項の高硬度焼結体を製造する方法。

(9) 添加物がチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくとも1種であり、焼結に際してTiB₂が生成して、高圧相窒化ホウ素が強固に結合した連続せるマトリックスが生成する特許請求の範囲第7項の高硬度焼結体を製造する方法。

(10) 粒子径最大10~50μm、最小1μm以下で、その間に連続的な粒度分布を有る立方晶系窒化ホウ素又は前記立方晶系窒化ホウ素とウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる高圧相窒化ホウ素65~95体積%と、チタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかの少なくとも1種である添加物を4~34体積%、およびアルミニウムを加えて100体積%とした混合物を得、該混合物を最低1200°C、2万気圧で焼結して高圧相窒化ホウ素同士が結合して連続的なマトリックスを形成している高硬度焼結体を製造する方法。

る高硬度焼結体及び該高硬度焼結体を比較的低い焼結圧力及び温度でも製造することの出来る高硬度焼結体の製造法に関する。

(従来の技術)

従来立方晶系窒化ホウ素（以後CBNとする）及び/又はウルツ鉱型窒化ホウ素（以後WBNとする）を含有する焼結体は公知であり、これらを主成分として含有する切削工具又は研削材は、これらを含有しないものに比して高能率で切削できかつ耐摩耗性を有することから最近急速にその利用が拡大されてきた。

まずCBN及び又はWBN（以後高圧相窒化ホウ素と総称する）を含む焼結体に関して開示されている先行文献について述べる。

特公昭39-8948号公報にはCBNのみ又は3乃至30重量%の酸化アルミニウム、ペリリウム、タンクステン、モリブデン、ニッケル、銅、クロム、マンガン、チタニウムの中から選ばれた添加物をCBNに添加したものからなるCBNの粒子同士が結合した焼結体が記載されている。

また、特開昭49-44014号公報には、WBNとセラミックとからなる焼結体とその製造法が記載され、WBNの量が多い場合にはWBNの連続した相が、セラミックの量が多い場合にはセラミックの連続した相が得られるとされている。また任意成分としてアルミニウム、ニッケル等の金属でWBNを被覆することが好ましいとしている。

また、特開昭50-82689号公報には、CBN、ダイヤモンド及びそれらの混合物から選択される研磨材粒子について記載されており、研磨材粒子としてのCBNに関してはアルミニウム、鉛、スズ、マグネシウム、リチウム、及びそれらの合金から選ばれた溶剤物質とホウ化物、窒化物、ケイ化物などの耐火物で接着して研磨成形体としたものが記載されている。

また、特開昭56-77359号公報には、CBN4～16体積%およびWBN96～84体積%からなる高圧相窒化ホウ素を15～60体積%含有し、窒化物、酸化物、ホウ化物および炭化物からなる群から

即ち、特公昭39-8948号公報記載の方法は、CBNのみからなる焼結体の場合、CBNは高温での強度が非常に高い為に、焼結しようとする場合極めて高い圧力と温度例えば約90000気圧で2100°Cを加えなければならず、焼結する為の超高压高温装置に対する負荷が非常に大きくなり、装置の寿命が極めて短く、事实上工業的に製造しようとすると採算が成り立たない。

又CBNに添加物を加えた焼結体が記載されているが添加物が金属である場合、金属は高温では強度が低く、切削工具のように使用時に高温と大きな応力に耐えなければならない材料としては適当ではない。即ち単純にCBNと混合して焼結しただけでは好ましい焼結体は得られない。又添加物として酸化アルミニウムを用いた場合、又は酸化アルミニウムを金属と共に添加した焼結体もなおその性能は不充分であつた。

特開昭49-44014号公報に記載の焼結体は、表面積の極めて大きいWBNにセラミックを添加して焼結することによって得られるものである。

選ばれた1種または2種以上のセラミック物質70～95体積%とニッケル、コバルト、クロム、マンガン、鉄、モリブデン、タンクステン、バナジウム、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、チタン、ジルコニアおよびハフニウムから選ばれた1種または2種以上の金属からなる焼結体が記載されていて、この焼結体は焼結後の加工が容易であるという特徴を有するとしている。

更に、特公昭57-49621号公報には、CBN80～20体積%、周期率表第4a、5a、6a族遷移金属の炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物もしくはこれらの混合物または相互固溶体化合物を第1の結合相とし、アルミニウム、ケイ素、ニッケル、コバルト、鉄または、これらを含む合金、化合物を第2の結合相として、該第1、第2の結合相が焼結体組織中で連続した結合相をなす高硬度工具用焼結体が記載されている。

然し前述の各公報に開示されている焼結体には次のようになお実用上の問題点を有している。

WBNは硬度焼結工具材料の原料として優れた材料であるが、一般に爆薬の爆発衝撃で瞬時に合成する為結晶成長を伴わず、個々のWBN粉末粒子は数10nm程度の微小な結晶粒の集合体からなり、粉末粒自体の強度は単結晶より強くない。粒子を単結晶迄粉碎して使用すれば粒の強度上の問題は解決するが、添加したセラミックや金属との接合界面の面積が増え、接合界面の強度は当然WBN自体の強度より低いので、焼結体の強度もより大きな単結晶を焼結した場合より低い。即ち本明細書記載の焼結体は強度に一定の限界があつた。

また、特開昭50-82689号公報には焼結体の製造方法が開示されており、特許請求の範囲に示される添加物はその範囲が非常に広い。然し具体的な実施例としては、添加物として32重量%のアルミニウムと68重量%の窒化ケイ素を混合したもの19.5重量%を80.5重量%のCBNに添加して焼結した例が示されているだけである。また、各成分の粒度についても、"好適には40

・ミクロン以下、一層好適には12ミクロン以下にされる”と言う記載があるにすぎない。また、特許請求の範囲の記載によれば、“それら（研磨材粒子…この場合 CBN）を少なくともある限られた程度まで溶解し得る溶剤物質と耐火物質とを含むマトリックスによつて互いに接着されたものを有することを特徴とする研磨成形体”とあり、CBN粒子とCBN粒子の接合は溶剤物質と耐火物質のマトリックスを介して行われることが理解される。然しこのものの硬度にも一定の限界がある。

特開昭 56-77359 号公報に開示の発明は、CBNとWBNとの両方を焼結体の出発原料として用いる点に特徴があるが、焼結体中に含まれるCBNとWBNとの合計量は15~60体積%であり、CBN粒子或いはWBN粒子同士又はCBN粒子とWBN粒子の結合する点が非常に少ない。その為、焼結体の硬度が低く、研削加工が容易であるという特徴を示している。

即ち本発明とする高硬度の焼結体は開示され

製造条件は比較的緩やかであるが焼結体の強度は不十分である。

3. 従来のCBN及び又はWBNを含む焼結体、高圧相窒化ホウ素粒子同士の接合を得ようとする場合、非常に高い圧力と温度を加え、高圧相窒化ホウ素の含有量を例えば70体積%を超える程度に増さねばならず、たゞ単に高圧相窒化ホウ素の添加量を増しただけでは高圧相窒化ホウ素粒子同士の接合は不十分である。

従つて、製造コストが従来より低く、且つ焼結体の強度が高いものを得る為には、例えば焼結圧力が2万気圧以上というような低い圧力で、高圧相窒化ホウ素粒子が変形して空隙を埋めるような厳しい条件で焼結したものと同様に強固な焼結体を得ることが要求されることになる。

(問題点を解決するための手段)

発明者らは、前項記載の従来技術の問題点を検討し考察を加えた結果、次の様な結論に達した。即ち、高圧相窒化ホウ素を含む焼結体の強度を向上させて、且つ焼結条件を緩やかにする

ていない。

特公昭 57-49621 号に開示の発明の特徴は、CBN粒子同士の結合より CBN が出来るだけ第1及び第2の結合相によつて結合されるようにしたものの、それによつて優れた性質が得られるとしている。上記の結合相は CBN 粒子の結合相として非常に優れたものであり、この発明によつて得られる焼結体も優れたものであるが、前述特公昭 56-77359 号に開示の発明と同様に CBN 粒子同士の結合が非常に少ないと予想され、その為に焼結体としての強度も CBN 同士の結合があるものより低く、従つて切削時の負荷が大きい切削や衝撃が加わる切削には適さない。

上記の従来技術による焼結体の性質をまとめると、以下のようになる。

1. 強度の優れた高圧相窒化ホウ素焼結体をうるためには非常に高い圧力と温度が必要で、経済的に不利である。
2. 添加物を高圧相窒化ホウ素と添加した場合、

には、高圧相窒化ホウ素粒子同士の接合機会を増すことが必要であると言うことである。

粒子同士の接合機会をますために、単純には細かい高圧相窒化ホウ素粒子を用いればよいことになる。然し単に細かい高圧相窒化ホウ素粒子を用いるだけでは、例えば特開昭 49-44014 号公報についてのべたような各種の問題を生ずる。

本発明者は種々研究の結果、焼結原料中の高圧相窒化ホウ素のCBN、WBNの容積比、添加剤の種類、粒度を特定した焼結体が、従来公知の焼結体に比し、すぐれた特性を有することを確認して本発明を完成した。即ち本発明の焼結体は、

立方晶系窒化ホウ素又は立方晶系窒化ホウ素とウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる高圧相窒化ホウ素を65~95体積%、チタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかの少なくとも1種である添加物を4~34体積%、残部アルミニウムおよび不

可避混入成分とよりなる焼結体であつて、

立方晶系窒化ホウ素は粒子径最大 $10\sim50\mu\text{m}$ 、最小 $1\mu\text{m}$ 以下で、その間に連続的な粒度分布を有する高圧相窒化ホウ素が結合して連続的なマトリックスを形成している高硬度焼結体であり、さらに前記焼結体に外割として $0.1\sim5$ 体積%のホウ素を含む焼結体も含まれる。

又本発明の方法は

粒子径最大 $10\sim50\mu\text{m}$ 、最小 $1\mu\text{m}$ 以下で、その間に連続的な粒度分布を有する立方晶系窒化ホウ素、又は前記立方晶系窒化ホウ素とウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる高圧相窒化ホウ素 $65\sim95$ 体積%と、チタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかの少なくとも 1 種である添加物を $4\sim34$ 体積%、およびアルミニウムを加えて 100 体積%とした混合物を得、該混合物を最低 1200°C 、2 万気圧で焼結して高圧相窒化ホウ素が結合して連続的なマトリックスを形成している高硬度焼結体を製造する方法である。なおこの方法に

マトリックスが形成されることが好ましい。前述せる特徴は焼結材料である混合物に外割として $0.1\sim5$ 体積%のホウ素を加えて高硬度焼結体を製造する場合に、全く同様に適用される。

なお前述の連続的な粒度分布とは最大粒子寸法を有する粒子から $1\mu\text{m}$ 以上の粒子寸法を有する粒子が、 $5\mu\text{m}$ 每の級分けをして各級に少なくとも 100 粒中 1 粒はその級に属する粒があり、且つ $1\mu\text{m}$ 以下の粒子数が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子数の 10 %以上確認出来れば良い。

(作用)

本発明の構成によつて、本発明の高硬度焼結体においては高圧相窒化ホウ素がマトリックスを形成し、その空隙をチタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかの少なくとも 1 種およびアルミニウムよりなる添加物が埋める役割を果している。そしてチタン化合物は焼結性が良好であり、又それ自体切削時の耐熱性、熱伝導度がすぐれている。即ち本発明に於いては、上記化合物は

は混合物を前記のようにしてうる以外に、更に外割で $0.1\sim5$ 体積%のホウ素を加えたものとする方法も含まれる。

そして本発明の高硬度焼結体はとくに高圧相窒化ホウ素が $70\sim95$ 体積%の立方晶系窒化ホウ素と $5\sim30$ 体積%のウルツ鉱型窒化ホウ素とかなることが好ましく、又添加物がチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物であり、このため TiB_2 が形成され、存在していることが好ましい。前述の窒化ホウ素の好ましい構成や、添加物がチタンの化合物であることは、外割で $0.1\sim5$ 体積%のホウ素を含む焼結体にも適用されることは当然である。

又本発明の高硬度焼結体の製造法において得られる混合物中の高圧相窒化ホウ素は、 $70\sim95$ 体積%が立方晶系窒化ホウ素で、残部がウルツ鉱型窒化ホウ素であることが好ましく、更に添加物が高硬度焼結体の場合と全く同様に、チタンの化合物であり、このため TiB_2 が生成し、高圧相窒化ホウ素が強固に結合した連続せるマト

特公昭 57-49621 号公報に記載の焼結体中におけるように高圧相窒化ホウ素を連続的な結合相で結合するための材料として用いるだけのものではなく、前記のように高圧相窒化ホウ素粒子同士が多くの部分で結合して、所謂高圧相窒化ホウ素のマトリックスを形成した空隙を埋め強硬度の焼結体たりうる役割を担うものである。また、チタン化合物はチタンが過剰な結合をしていることが多く、この場合は焼結に際して過剰な部分のチタンがアルミニウムと反対して $\text{Ti}-\text{Al}$ 間の化合物を作る。さらに、チタンは焼結の際に高圧相窒化ホウ素の界面で高圧相窒化ホウ素と反応して 2 ホウ化チタン (TiB_2) を、アルミニウムは同様にして窒化アルミニウム (AlN) を作る。これらは、高圧相窒化ホウ素同士が点で接触している部分で両者をのり付けて強固な接合を作り出し、高圧相窒化ホウ素同士が直接接合して立体的なマトリックスを構成したような構造となる。本発明では広い粒度範囲の高圧相窒化ホウ素が含まれているので大

粒と大粒の間に中粒が入り込み、中粒と中粒の間に小粒が入り込みといった各種の粒が密に充填された構造をつくる為に高圧相窒化ホウ素同志の接触点が狭い粒度範囲の高圧相窒化ホウ素を原料として使つた場合より遥かに多くなり、従つてマトリックスの強度が向上する。なお、焼結の際に生成したAINはCBNの焼結触媒であり、本発明方法において高圧相窒化ホウ素同志を極めて低い温度、圧力で焼結し、連続的なマトリックスを有する高硬度焼結体を形成するに至る。

本発明で、高圧相窒化ホウ素の量が65体積%未満の場合には、十分な強度を有するマトリックスが得られずまた、95体積%を超える場合には、結合相の量が不足で、本発明の高硬度焼結体をうることはできない。

また、チタンまたはチタンおよびタンタルの炭化物、窒化物、炭窒化物の量を4~34体積%に限定する理由を次に示す。即ちそれらとアルミニウムとを合わせたものが高圧相窒化ホウ素

件としての圧力にはとくに上限はなく、又温度も原料混合物が高圧相窒化ホウ素が低圧相窒化ホウ素に相転換を起さない範囲で高温で実施可能である。又ホウ素を添加することにより焼結体の高温による硬度低下を防ぐことができる。

更に高圧相窒化ホウ素中、WBNの占める割合は30体積以下であることが好ましい。その理由を次に示す。

WBN粒子の粗いものは、粒としての強度はさ程高くなく、従つて粒としての強度を求める場合は大きくとも $5\text{ }\mu\text{m}$ を限度とする可きである。実際的には、CBN粒子の $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒度を有する原料粉末を粉碎して $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の最大寸法を有するCBN粒子から $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の最小寸法を有するCBN粒子迄連続的な粒度分布を有するCBN原料として焼結体に含有させ、粉碎時間を短縮したり、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の高圧相BNの含有量を増す目的でWBNを添加することが適当である。よつて、WBNはCBNの細かい粒子の含有量を補なうものであるから、高圧相BN量全体の中の30体

の残部を構成するわけであり、高圧相窒化ホウ素が95体積%を占める場合チタンまたはチタンおよびタンタルの炭化物、窒化物、炭窒化物は4体積%、アルミニウムは1体積%必要であり、又高圧相窒化ホウ素が65体積%を占める場合チタンまたはチタンおよびタンタルの炭化物、窒化物、炭窒化物は4体積%から34体積%の範囲で、アルミニウムは31体積%から1体積%の範囲とすることにより、目的とする高硬度焼結体とすることができます。

更に、焼結する為の圧力が2万気圧以上必要である理由は、それ以下では安定した焼結が困難であり、温度が 1200°C 以上必要な理由は、それ以下では焼結体の強度が不十分であるからである。

本発明方法を実施するに当つては、原料混合物を 1200°C 以上、20000気圧以上で加圧する必要がある。なおこの焼成は前記以上の高温高压で実施しうるが、実際の温度、圧力は装置自体の条件により定めうるものである。即ち焼成条

積%以下に止めることが好ましい。また、CBNを粉碎して連続的な粒度分布を作る場合には、CBNの粉碎された粒の破断面はCBNが合成されてから雰囲気に触れていない新鮮な面であり、従つて雰囲気によつて汚染されていない為、焼結に際して不純物を持込むことが少ない点でも好ましい。その為、粉碎後には焼結する迄出来るだけ雰囲気に触れさせず、真空中や不活性気体中に保管することが好ましい。更に、必要に応じて複数の粒度分布を有するCBN粒子群を組合せて粉碎し、連続的な粒度分布を有する原料を作つても良い。例えばボールミル、スタンブミル、エッジランナー、らい費機、振動ミルなどを用いることにより連続的な粒度分布を有する粒体をうることができる。

(実施例)

次に具体的な実施例、比較例を掲げ本発明について詳細に説明する。

実施例1

平均粒径 $15\text{ }\mu\text{m}$ のCBNと平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のCBN

との比が3:1である混合物を超硬合金製ポールミル中で4時間粉碎混合をした。得られた混合物の最大粒子は18μm、1μm以下の粒子は23%、そのて1μmをこえる粒子は連続した粒度分布を有することを、水中沈降分級処理および顕微鏡観察により確認した。

次に前記のCBN混合物72体積%、チタンと炭素のモル比が1:0.68である炭化チタン10体積%、タンタルと炭素のモル比が1:1の炭化タンタル4体積%、チタンと窒素のモル比が1:0.72である窒化チタン2.6体積%およびアルミニウム11.4体積%を超硬合金製ポールミルで12時間混合した。

さらに外径15mm、高さ6mm、厚さ0.8mmの工業用純チタンの底付き円筒状カプセルに、まず下から3mmの深さまでコバルト10重量%を有する超硬合金粉を充てんし、その上に前記混合粉を2mmの厚さになるように圧入し、工業用純チタン円板で封をした。この封入カプセルを周囲を理論密度に対して98%の密度に成形した食塩

の顕微鏡写真(X約12)を第2図に示す。第2図は化学処理後も焼結体の形状が保たれていることを示す。そしてこのものについて処理前の焼結体と同様マイクロビッカース硬度を測定したが、5点の平均値は958kg/mm²でCBN同士が結合していることを示している。

なおこのCBNを含む焼結体について、化学処理前後のX線回折測定を行つたが、その経過を第3図、第4図に示す。処理前の第3図にはあきらかにみられる炭化チタン、ホウ化チタン及び炭化タンタルのピークが、化学処理後、第4図においては消失し、強いCBNのピークと弱い炭化アルミニウムのピークのみが見られる。即ち本発明の方法により製造された本発明の高硬度焼結体は焼結前の連続した粒度分布のCBNが結合した連続的なマトリックスと、炭化チタン、炭化タンタル、窒化タンタル、アルミニウムとよりなる部分とよりなるものであることがあきらかである。

次に実施例1で製造された本発明の高硬度焼

で包囲し、ベルト式超高压装置に装入して、3.8万気圧、1520°Cに8分間かけて徐々に上昇させ、そのまま20分間保持してから常温常圧に12分間かけて下降させてから取出した。

カブセルをグラインダーで除去した処、CBNを含む混合粉と超硬合金の粉末は強固に焼結され、かつ両者が2層に分かれて接合された厚さ約2.8mm、直径約12.5mmの円板状焼結体が得られた。

CBNを含む焼結体の硬度をマイクロビッカース硬度計で荷重を1kgとして測定した結果、5点の測定点の平均は4020kg/mm²であつた。CBNを含む焼結体部分をダイヤモンドベーストで研磨して、1500倍の光学顕微鏡で観察した処、CBN同士が結合している組織が認められた。第1図にその光学顕微鏡写真を示す。図において黒色部分がCBN、白色部分がCBN以外の部分である。

次にこのCBNを含む焼結体を濃度46%のフッ化水素酸と濃度35%の硝酸との体積で1:1の割合の混合物に浸漬した。その浸漬後の焼結体

焼結体が実用的に極めてすぐれていることを切削工具として使用した例により説明する。

即ち実施例1により製造された円板状の焼結体を直径11mm、厚さ2.5mmでCBNを含む焼結体部分の厚さが約1mmとなるようダイヤモンド砥石で仕上げた。更にダイヤモンドカッターで円の中心を通る切断線で6等分に切断し、頂角が60°の扇形のチップとし、K20種の超硬合金の台に銀ロウによつてろう付けし、ダイヤモンド砥石で研磨して頂角60°、内接円寸法9.525mm、厚さ4.76mm、刃先R0.8mmのTNG332と称するスローアウエイチップに加工した。

切削試験用の被削材として、SCM415種鋼の直径120mm、長さ500mmのものに巾20mm、深さ20mmの断面が矩形の溝を彫り込み、ロックウェル硬度Cスケール58に熱処理したものを用意して、前記のスローアウエイチップで外周を切削した。切削条件を、周速(以後Vとする)=186m/min、切込み(以後dとする)=0.5mm、送り(以後fとする)=0.2mm/rccvとして連続60

・分間切削した処、刃先の逃げ面摩耗は 0.08mm に止まり、欠損やチッピングの傾向は全く認められず、更に切削を続けることが可能と判断された。この種の切削方法は、一般に継続切削と呼ばれ、従来の CBN を含む焼結体工具では、本試験で実施した様な厳しい条件では早期に刃先の欠損が発生して全く実施出来なかつた。

比較例 1

CBN は平均粒径 3μm のものを粉碎せずに用い、かつ添加物との混合処理を 3 時間処理した以外、他はすべて実施例 1 と同様に処理した。

得られた焼結体のマイクロビックカース硬度は 3400 kg/mm² で実施例 1 に比して低い。これは CBN 同士の結合がないためと考えられるが、このことは光学顕微鏡による観察によつても CBN の粒が互いに結合相により隔てられていることが確認されたしかめられた。更に実施例 1 と同様な方法で化学処理を行つた。化学処理後の焼結体の顕微鏡写真（約 10 倍）を第 5 図に示す。図では焼結体は崩壊しており、CBN 同士が結合

モル比 1 : 0.68 である炭化チタンを 5.8 体積%、窒素対チタンのモル比 1 : 0.69 である窒化チタン 2.3 体積%、アルミニウム 8.9 体積% を混合した。混合体中の CBN は最大粒径が 23 μm、最小粒径が 1 μm でその間連続的な粒度分布を有する粒体である。前述の粒体を用いること、および焼結時の加圧を 4.2 万気圧、温度を 1780°C とする以外実施例 1 と同様に処理した。

得られた焼結体の硬度は 4300 kg/mm² である。そしてこの焼結体は CBN 同士が結合していることは、実施例 1 と同様 1500 倍の光学顕微鏡写真（第 6 図）および実施例 1 と同様のフク化水素酸と硝酸との混合液による処理（化学処理）後の焼結体がその形を維持していることを示す約 10 倍の顕微鏡（第 7 図）よりあきらかである。そしてこのことは更に X 線回折測定結果により裏付けられる。即ち第 8 図は化学処理前の焼結体の、第 9 図は化学処理後のそれぞれの X 線回折の測定結果を示すものである。第 8 図にみられたチタンホウ化物、チタン炭窒化物のピーク

していないことを示している。

実施例 1 と同様な切削試験を行つた処、刃先は 2 分間切削しただけで欠損し、更に同様な試験を繰返した処、1 分 30 秒で欠損した。

比較例 2

添加物をすべて酸化アルミニウムに置換した以外、すべて実施例 1 と同様に処理した。光学顕微鏡による観察、化学処理後の観察の何れも CBN 同士が結合していることが確認された。

実施例 1 と同様な切削試験を実施した処、刃先は 18 分間の切削後に逃げ面摩耗 0.8mm に達し、以後の切削が実施できなかつた。

実施例 1 と比較例 1 より、本発明においては CBN が連続的な粒度分布を有することが、又実施例 1 と比較例 2 とよりは添加物の種類が CBN 粒子同士の結合に大きな影響のあることが分る。

実施例 2

まず平均粒径 20 μm と 3 μm の CBN 粒体を 2 : 1 の割合で混合し、粉碎して得た CBN を 74 容積%、粒径 1 μm 以下の WBN 9 体積%、炭素対チタンの

は第 9 図には認められず、CBN 及び窒化アルミニウムのピークのみが認められる。なお焼結体には WBN が含まれているにもかゝわらず、X 線回折図に WBN のピークが認められないが、これは WBN の添加量が少なく、かつ、WBN の回折線は弱いため現われなかつたものであり、化学処理後も残存していることは他の試験により確認された。

製造した焼結体を実施例 1 で製作したスローアウエイチップと同形状に加工して切削試験を実施した。被削材形状は実施例 1 のものと同じとし、材質は未熱処理の S 15 C 種鋼とした。V = 433 m/min、d = 0.5 mm、f = 0.2 mm/rev で 3 時間 20 分切削した結果、逃げ面摩耗は 0.28mm に達し、僅かなクレーター摩耗が認められたが、欠損やチッピングは認められなかつた。

比較例 3

窒化ホウ素として平均粒径 3 μm の CBN を用いた以外、すべて実施例 2 と同様に処理して焼結体を製造した。

得られた焼結体の硬度は 3800 kg/mm² であつた。このものを実施例 1 と同様に化学処理をし、ついで硬度測定を実施したところ 1kg の荷重で焼結体は崩壊した。

実施例 3

実施例 1においてカプセルに封入する混合物に外割で 3.8 体積% の無定形ホウ素を加えたこと、焼結圧力、温度を 2.5 万気圧、1400°C とした以外すべて実施例 1 と同様に処理して高硬度焼結体を得た。

得られた焼結体の硬度は 4350 kg/mm² で、光学顕微鏡、化学処理、化学処理後の硬度測定の何れも CBN 同士が結合していることを示した。

実施例 1 で実施した切削試験と同様な切削試験を $V = 201 \text{ mm/min}$ に上げて実施した結果、60 分間切削した後の逃げ面摩耗は周速が高くなつて条件としてはより厳しくなつたにもかゝらず、実施例 1 と等しく 0.08 mm で、欠損やチッピングも殆ど認められなかつた。また、クレーターモードも僅かで、以後継続して切削することが可能と認められた。

認した。次にこれらの焼結体について、実施例 2 と同様な切削試験を実施した。この結果を第 3 表に示す。

第 1 表 (体積%)

実施例番号	CBN	TiC	TiN	TiC/N	TaC	TaN	TaC/N	Al
4	91.8	-	-	5	1.4	-	-	3.8
5	65.9	10.3	8.3	-	-	4.2	-	11.3
6	72.0	-	-	18.3	-	-	-	9.7
7	73.2	-	15.5	-	-	-	-	11.3
8	90.5	-	-	4.2	0.9	-	2.1	2.3
9	68.3	13.2	7.1	-	-	-	-	11.4
10	82.8	6.0	-	-	4.2	2.0	-	5.0

炭化物、窒化物、炭窒化物の金属と炭素又は窒素との分子量比は 1:0.65 ~ 1:1 の範囲にある。

比較例 4

用いる CBN をすべて平均 5 μm の粒度とした以外、すべて実施例 1 と同様に処理して焼結体を得た。

得られた焼結体の硬度は 3800 kg/mm² であつた。光学顕微鏡、化学処理後の観察の何れも CBN 同士の結合がないか、あつても僅かであることを示した。

実施例 3 と同様な切削試験を実施した処、刃先は 8 分間切削しただけで欠損し、同様な試験を更に 2 回繰返したが、5 分及び 10 分 30 秒で欠損した。

実施例 4~10

CBN の含有量、CBN 以外の添加物の組成と焼結圧力及び温度のみを第 1 表、第 2 表に示すように変化させ、他は実施例 1 と同様の条件で本発明の方法により焼結体を製造した。これらの焼結体について実施例 1 と同様な方法で化学処理を行い、焼結体中において CBN 同士が結合し連続的なマトリックスを形成していることを確

第 2 表

実施例番号	焼結圧力 (気圧)	焼結温度 (°C)
4	55000	1780
5	32000	1520
6	42000	1600
7	28000	1480
8	52000	1780
9	22000	1420
10	45000	1700

第 3 表

実施例番号	切削時間	逃げ面摩耗	外見変化
4	3 時間 40 分	0.18 mm	チッピング、欠損なし
5	1 時間 20 分	0.26 mm	チッピング、欠損なし 僅かなクレーター摩耗
6	2 時間 40 分	0.26 mm	チッピング、欠損なし 僅かなクレーター摩耗
7	1 時間 50 分	0.23 mm	チッピング、欠損なし 僅かなクレーター摩耗
8	3 時間 30 分	0.19 mm	チッピング、欠損なし
9	2 時間 20 分	0.22 mm	チッピング、欠損なし
10	3 時間 00 分	0.20 mm	チッピング、欠損なし

第3表に示すように上記実施例の本発明の方
法により製造された焼結体は切削試験において
も極めて良好であることはあきらかである。

比較例 5~11

平均粒3μmほどの均一の粒度分布を有する
CBNを用いた以外すべて実施4、5、6、7、8、
9、10と同条件で焼結体を製造し、それぞれ比
較例5、6、7、8、9、10、11とした。そして前記実
施例と全く同条件で各焼結体について
切削試験を行なつた。その結果を第4表に示す。

第4表

比較例番号	切削時間	送り面摩耗	外見変化
5	50分	測定不能	刃先大欠損発生により摩耗測定不能
6	20分	測定不能	すくい面剥離により摩耗測定不能
7	35分	0.38mm	刃先の一部に微小チッピング発生
8	1時間	0.35mm	すくい面に微小剥離発生
9	10分	測定不能	刃先大欠損発生により摩耗測定不能
10	15分	0.52mm	刃先が丸坊主状に摩耗、切削継続不 能
11	1時間	0.18mm	刃先に多数のチッピング発生、被削 材面粗度不良の為以後切削継続不 能

特に高硬度の焼入鋼材や未熱処理の鋼材の高速度での断続切削が可能な工具用焼結体を提供する、産業上極めて有用な発明である。

外図面の簡単な説明

第1図は実施例1において製造された本発明の高硬度焼結体の1500倍の光学顕微鏡写真を示す。

第2図は実施例1において製造された本発明の高硬度焼結体を濃度46%のフッ化水素酸と濃度35%の硝酸との体積で1:1の割合の混合物に浸漬後の約10倍の顕微鏡写真を示す。

第3図は第1図の本発明の高硬度焼結体のX線回折図を示す。

第4図は第2図に示される化学処理後の本発明の高硬度焼結体のX線回折図を示す。

第5図は比較例において製造された焼結体を実施例1と同様にフッ化水素酸と硝酸との混合液に浸漬した後の約10倍の顕微鏡写真を示す。

第6図は実施例2において製造された本発明の高硬度焼結体の1500倍の光学顕微鏡写真を

実施例4~10と比較例5~11とはCBNの粒度に相異があるのみで、他の条件はすべて同一であるにもかかわらず、第3表、第4表よりその焼結体の性質に大きな差のあることが充分理解される。

(発明の効果)

従来技術による高圧相窒化ホウ素を含む焼結体は、他の従来工具材料に比べて鉄系材料の切削にかけ離れた性能を發揮することが知られているが、本発明による焼結体においては、それを更に上回る性能を示した。特に高硬度焼入れ鋼の高速断続切削、銅、鋼鉄、型鋼等の生材、焼入れ材の重切削、高速切削、焼結金剛の高速切削において従来の高圧相窒化ホウ素を含む焼結体に勝り、更に従来は高圧相窒化ホウ素を含む焼結体には向かないとされ、事実切削しても良い結果を示さなかつた低炭素から高炭素に及ぶ鋼の切削にも適している。即ち本発明は従来のCBN及び又はCBNとWBNとを含む焼結体では到底実施できないような厳しい条件での切削、

示す。

第7図は実施例2において製造された本発明の高硬度焼結体を実施例1と同様、フッ化水素酸と硝酸との混合液に浸漬した後の約10倍の顕微鏡写真を示す。

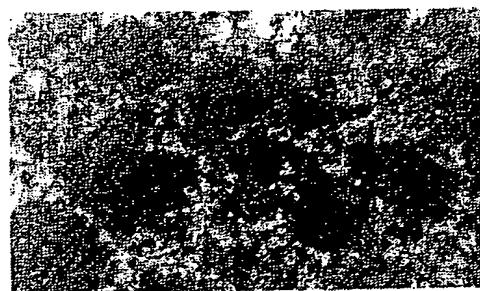
第8図は第6図の本発明の高硬度焼結体のX線回折図を示す。

第9図は第7図に示される化学処理後の本発明の高硬度焼結体のX線回折図を示す。

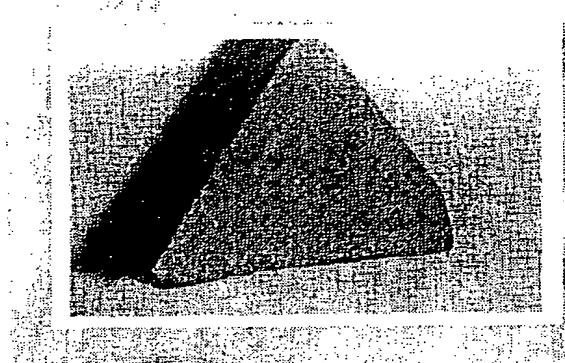
特許出願人 日本油脂株式会社

代理人 井理士 福田信行
代理人 井理士 福田武通
代理人 井理士 福田賢三

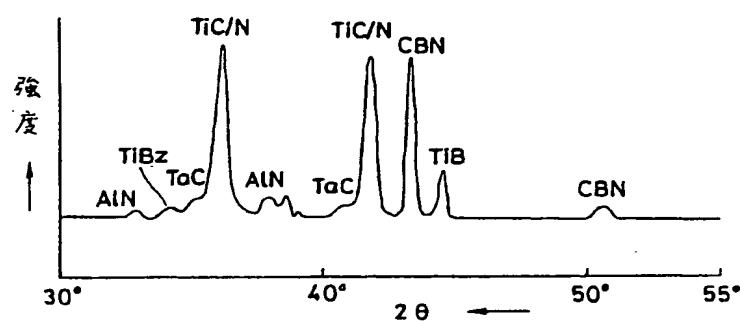
第1図



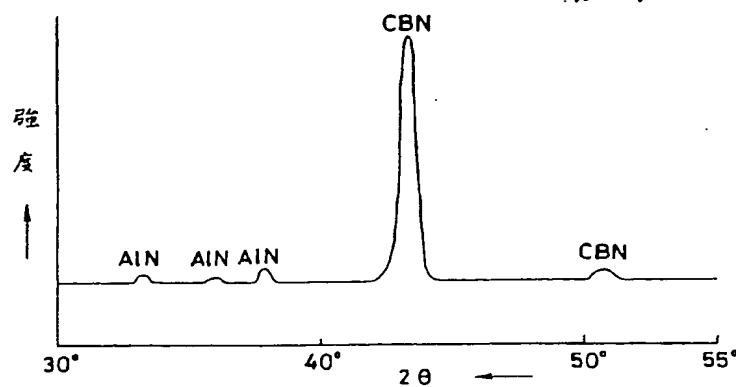
第2図

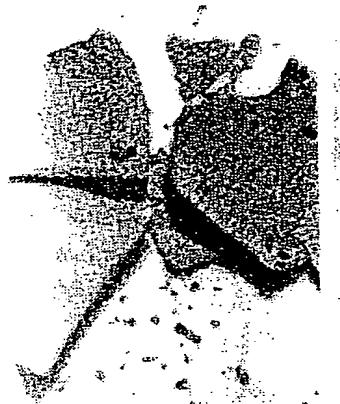


第3図

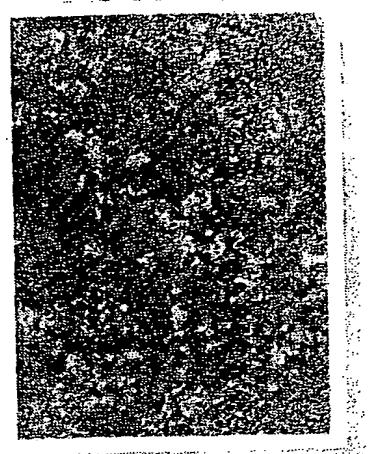


第4図

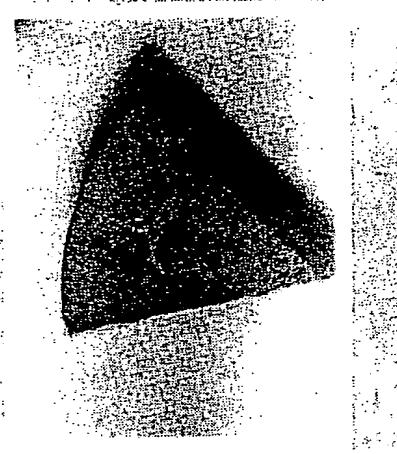




第5図

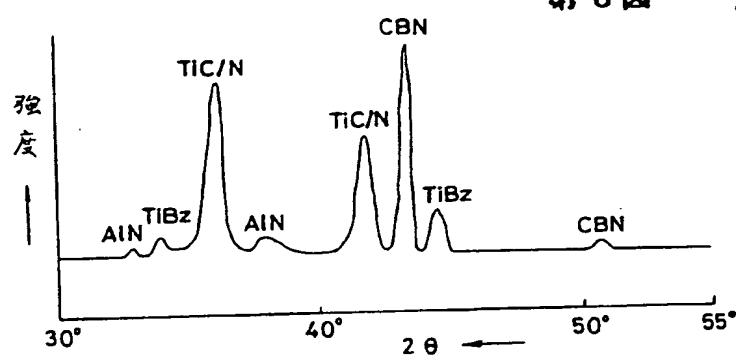


第6図

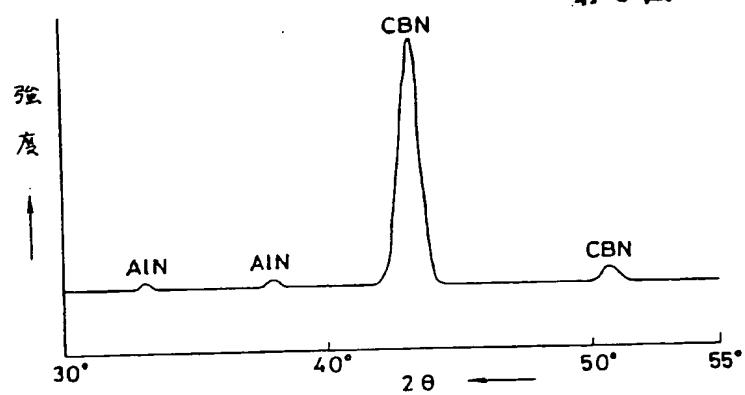


第7図

第8図



第9図



手続補正書(自発)

昭和60年4月25日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示 特願昭60-41190号
2. 発明の名称 高硬度焼結体およびその製造方法
3. 補正する者
事件との関係 出願人
(434) 日本油脂株式会社
4. 代理人 〒105 東京都港区西新橋1-6-13 柏屋ビル
電話 03(501)8751(代表)
4324弁理士 福田信行
5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日
6. 補正の対象 明細書中、特許請求の範囲、発明の詳細な説明の欄、図面の第3図および第8図。
7. 補正の内容 別紙のとおり

と補正する。

- (1) 28頁第19行の「74容積%」を「74体積%」と補正する。
- (2) 29頁第9行の「硬度」を「マイクロビッカース硬度(以下単に硬度)」と補正する。
- (3) 29頁最下行の「チタンホウ化物、チタン炭化物」を「2ホウ化チタン、炭化チタン」と補正する。
- (4) 32頁第2行の「平均5μm」を「平均粒径5μm」と補正する。
- (5) 35頁第5行の「平均粒」を「平均粒径」と補正する。
- (6) 35頁第6行の「実施4」を「実施例4」と補正する。
3. 別紙の通り、第3図の記号TiB_xおよびTiB_zいずれもTiB₂とし、さらに第8図の記号TiB_x(2ヶ所)をいずれもTiB₂とする。

以上

内 容

1. 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
2. 発明の詳細な説明を次のとおり補正する。
- (1) 14頁第9行の「本発明者」を「本発明者ら」と補正する。
 - (2) 16頁第8行の「TiB₂」を「2ホウ化チタン(TiB₂)」と補正する。
 - (3) 18頁第10行の「反対」を「反応」と補正する。
 - (4) 18頁第13行の「2ホウ化チタン(TiB₂)」を「TiB₂」と補正する。
 - (5) 20頁第18行の「焼成」を「焼結」と補正する。
 - (6) 21頁第7行の「30体積%以下」を「30体積%以下」と補正する。
 - (7) 23頁第3行の「18μm」を「18μmであり」と補正する。
 - (8) 23頁第4行の「そのて」を「そして」と補正する。
 - (9) 25頁第1行の「(×約12)」を「(約10倍)」

別 紙

特許請求の範囲

- (1) 立方晶系窒化ホウ素又は立方晶系窒化ホウ素とウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる高圧相窒化ホウ素を65~95体積%、チタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかの少なくとも1種である添加物を4~34体積%、残部アルミニウムおよび不可避混入成分よりなる焼結体であつて、

立方晶系窒化ホウ素は粒子径最大10~50μm、最小1μm以下で、その間に連続的な粒度分布を有し、高圧相窒化ホウ素が結合して連続的なマトリックスを形成していることを特徴とする高硬度焼結体。

- (2) 高圧相窒化ホウ素が70~95体積%の立方晶系窒化ホウ素と5~30体積%のウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる特許請求の範囲第1項の高硬度焼結体。

- (3) 添加物がチタンの炭化物、窒化物、炭窒化

物の少なくとも 1 種であり、2 ホウ化チタン及び窒化アルミニウムが存在している特許請求の範囲第 1 項の高硬度焼結体。

- (4) 立方晶系窒化ホウ素、又は立方晶系窒化ホウ素とウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる高圧相窒化ホウ素を 65~95 体積%、チタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかを少なくとも 1 種である添加物を 4~34%、残部アルミニウムおよび不可避混入成分とよりなり、さらに外割で 0.1~5 体積% のホウ素を含む焼結体であつて、立方晶系窒化ホウ素は粒子径最大 10~50 μm 、最小 1 μm 以下で、その間に連続的な粒度分布を有し、高圧相窒化ホウ素が結合して連続的なマトリックスを形成していることを特徴とする高硬度焼結体。
- (5) 高圧相窒化ホウ素が 70~95 体積% の立方晶系窒化ホウ素と 5~30 体積% のウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる特許請求の範囲第 4 項の高硬度焼結体。

高硬度焼結体を製造する方法。

- (9) 添加物がチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくとも 1 種であり、焼結に際して2 ホウ化チタン及び窒化アルミニウムが生成して、高圧相窒化ホウ素が強固に結合した連続せるマトリックスが生成する特許請求の範囲第 7 項の高硬度焼結体を製造する方法。
- (10) 粒子径最大 10~50 μm 、最小 1 μm 以下で、その間に連続的な粒度分布を有する立方晶系窒化ホウ素又は前記立方晶系窒化ホウ素とウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる高圧相窒化ホウ素 65~95 体積% と、チタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかの少なくとも 1 種である添加物を 4~34 体積%、およびアルミニウムを加えて 100 体積% とした混合物を得、該混合物を最低 1200°C、2 万気圧で焼結して高圧相窒化ホウ素同士が結合して連続的なマトリックスを形成している高硬度焼結体を製造する方

(6) 添加物がチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくとも 1 種であり2 ホウ化チタン及び窒化アルミニウムが存在している特許請求の範囲第 4 項の高硬度焼結体。

(7) 粒子径最大 10~50 μm 、最小 1 μm 以下で、その間に連続的な粒度分布を有する立方晶系窒化ホウ素又は前記立方晶系窒化ホウ素とウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる高圧相窒化ホウ素 65~95 体積% と、チタンまたはチタンおよびタンタルのそれぞれの炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれかの少なくとも 1 種である添加物を 4~34 体積%、およびアルミニウムを加えて 100 体積% とした混合物を得、該混合物を最低 1200°C、2 万気圧で焼結して高圧相窒化ホウ素同士が結合して連続的なマトリックスを形成している高硬度焼結体を製造する方法。

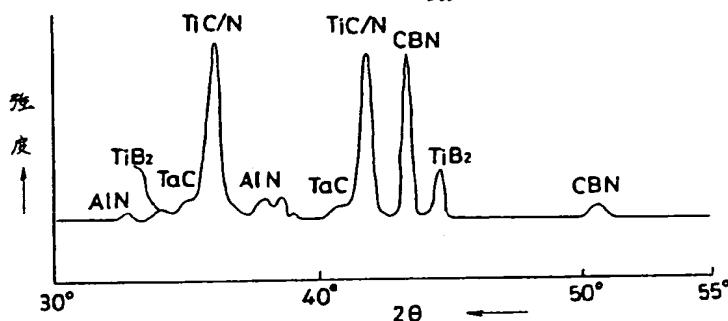
(8) 高圧相窒化ホウ素が 70~95 体積% の立方晶系窒化ホウ素と 5~30 体積% のウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる特許請求の範囲第 7 項の

法。

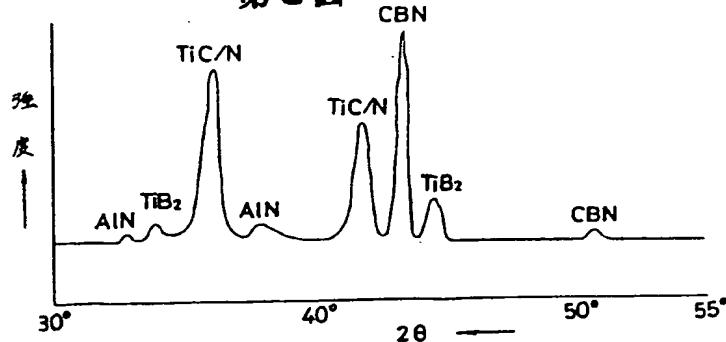
(11) 高圧相窒化ホウ素が 70~95 体積% の立方晶系窒化ホウ素と 5~30 体積% のウルツ鉱型窒化ホウ素とからなる特許請求の範囲第 10 項の高硬度焼結体を製造する方法。

(12) 添加物がチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくとも 1 種であり、焼結に際して2 ホウ化チタン及び窒化アルミニウムが生成して高圧相窒化ホウ素が強固に結合した連続せるマトリックスが生成する特許請求の範囲第 10 項の高硬度焼結体を製造する方法。

第3図



第8図



手続補正書(方式)

内 容

昭和60年7月19日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示 特願昭60-41190号

A. 明細書の発明の詳細な説明の欄を次のとおり補正する。

1. 24頁第16行の「その」を「その焼結体組織の1500倍の」と補正する。
2. 25頁第1行の「の顕...を」を「を約10倍に拡大した顕微鏡写真にもとづいて」と補正する。
3. 27頁第19行の「の顕...を」を「を約10倍に拡大した顕微鏡写真にもとづいて」と補正する。
4. 29頁第11行の「1500倍の」を「1500倍の該焼結体の組織を示す」と補正する。
5. 29頁第15行の「10倍の...より」を「10倍に拡大した顕微鏡写真にもとづく第7図より」と補正する。

B. 明細書の図面の簡単な説明の欄を次のとおり補正する。

1. 37頁第6行～第7行、37頁第20行～第1行の「焼結体...示す。」をそれぞれ「焼結体組織を示す1500倍の光学顕微鏡写真である。」と

2. 発明の名称 高硬度焼結体およびその製造方法

3. 補正する者
事件との関係 出願人
(434) 日本油脂株式会社

4. 代理人
〒105 東京都港区西新橋1-6-13 柏屋ビル
電話 03 (501) 8751 (代表)
4324弁理士 福田信行

5. 補正命令の日付
昭和60年6月26日(発送日)

6. 補正の対象 明細書中、発明の詳細な説明、図面の簡単な説明、図面。

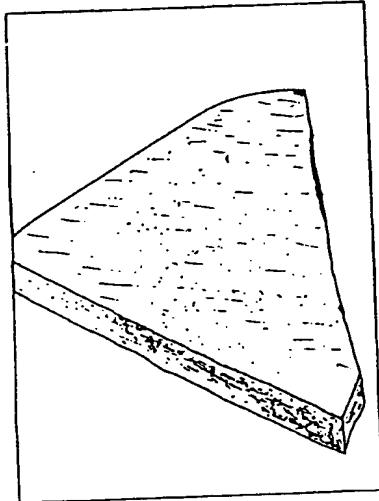
7. 補正の内容 別紙のとおり

補正する。

2. 37 頁第 11 行、37 頁第 18 行、38 頁第 4 行～第 5 行の「約 10 倍 … 示す。」をそれぞれ「状態を約 10 倍に拡大した顕微鏡写真にもとづいて示したものである。」と補正する。

c. 第 2 図、第 5 図および第 7 図を別紙のとおり補正する。

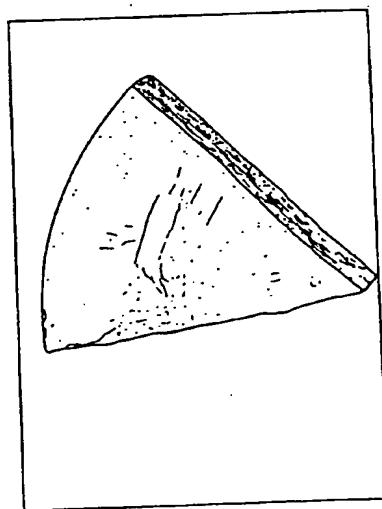
以 上



第 2 図



第 5 図



第 7 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.